

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-308875

(43)Date of publication of application : 31.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-115896

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 18.04.2002

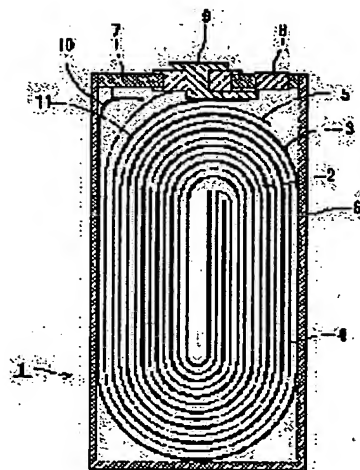
(72)Inventor : MORI SUMIO

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery having superior high-temperature shelf life.

SOLUTION: The nonaqueous secondary battery 1 comprises a nonaqueous electrolyte containing at least one type selected from a sultone compound, cyclic sulfate, and vinylene carbonate and at least one type selected from an alkyl benzene derivative having tertiary carbon neighboring phenyl groups, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative, whereby coatings are formed on a positive electrode 3 and a negative electrode 4. The coatings suppress the high-temperature decomposition of the electrolyte, resulting in improved high-temperature shelf life.



1: 電池
2: セパレータ
3: 正極
4: 負極
5: コーティング
6: 電解質
7: 上蓋
8: 下蓋
9: 端子
10: 正極集電体
11: 負極集電体

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous rechargeable battery with which said nonaqueous electrolyte is characterized by the thing which is chosen from the alkylbenzene derivative which has the third class carbon which is chosen from a sultone compound, an annular sulfate, and vinylene carbonate, and which adjoins a phenyl group with a kind, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative, and which contain a kind at least at least in the nonaqueous rechargeable battery which consists of a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte.

[Claim 2] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 with which said sultone compound is characterized by being a propane sultone, a propene sultone, or a butane sultone.

[Claim 3] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 or 2 with which said annular sulfate is characterized by being glycol sulfate or propylene glycol sulfate.

[Claim 4] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 to 3 with which the alkylbenzene derivative which has the third class carbon which adjoins said phenyl group is characterized by being either of cumene, 1, 3-diisopropylbenzene, 1, 4-diisopropylbenzene, 1-methylpropyl benzene, 1, 3-bis(1-methylpropyl) benzene, 1, and 4-bis(1-methylpropyl) benzene.

[Claim 5] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 to 4 with which said cycloalkyl benzene derivative is characterized by being cyclohexylbenzene or cyclopentyl benzene.

[Claim 6] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 to 5 with which said biphenyl derivative is characterized by being a biphenyl, 2-fluoro biphenyl, 2-BUROMO biphenyl, or 2-chloro biphenyl.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nonaqueous rechargeable battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] It consists of a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte, and research is actively done as a power source of a noncommercial cellular phone, a portable device, a Personal Digital Assistant, etc. from an usable nonaqueous rechargeable battery having a high energy density compared with water-solution system rechargeable batteries, such as a lead accumulator and a nickel-cadmium battery, repeatedly by charge.

[0003] Research is actively done from the lithium ion battery which consists of the positive electrode containing the positive active material which can carry out an electrochemical reaction reversibly with a lithium ion among said nonaqueous rechargeable batteries, a negative electrode which contains reversibly occlusion and the negative-electrode active material which may be emitted for a lithium ion, and nonaqueous electrolyte containing lithium salt being equipped with the high voltage, a high energy consistency, the outstanding cycle life, high safety, etc.

[0004] Generally as said nonaqueous electrolyte, what dissolved supporting electrolytes, such as LiPF₆ and LiBF₄, in the mixed solvent of high dielectric constant solvents, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, and hypoviscosity solvents, such as dimethyl carbonate and diethyl carbonate, is used.

[0005] The outstanding elevated-temperature neglect property is searched for in said nonaqueous rechargeable battery. Said nonaqueous rechargeable battery with which this is used for the cellular phone left at the daytime of midsummer in the automatic in the train ones by which outdoor parking was carried out is because it may be exposed to the hot environments which deviated from the anticipated-use environment.

[0006] However, when said nonaqueous electrolyte was the above configurations and elevated-temperature neglect of the cell of a charge condition was carried out, there was a trouble that an elevated-temperature preservation property fell — a cell blisters or discharge capacity falls.

[0007] Since the cell was left under hot environments, it is considered to be because for a gas to occur [that the vapor pressure of the electrolytic solution rose, and] when the electrolytic solution decomposes on an electrode that a cell blisters as mentioned above. Among these, about generating of the gas on an electrode, it is the causes with main generating of methane [in / the case of the solvent of the two-component system of EC and EMC / at 70 degrees C or less / a negative electrode] etc., and our old examination shows that generating of the carbon dioxide gas in a positive electrode becomes the main causes, for example, so that temperature becomes high exceeding 70 degrees C.

[0008] Moreover, it is thought that it is based on the inter-electrode clearance increase resulting from the decomposition reaction of the electrolytic solution on a positive electrode and a negative electrode, the rise of reaction resistance of an electrode, decline in the conductivity of the electrolytic solution, the blinding of a separator, and bulging of a cell etc. that discharge capacity falls as mentioned above.

[0009] The fall of said elevated-temperature neglect properties, such as bulging of a cell and reduction of residual discharge capacity, is so intense that neglect time amount is so long that neglect temperature is high.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is completed based on the above situations, and it aims at offering the nonaqueous rechargeable battery equipped with the outstanding elevated-temperature neglect property.

[0011]

[The means for solving a technical problem, and an operation and effectiveness] As a means for attaining the above-mentioned purpose, invention of claim 1 is characterized by the thing which is chosen from the alkylbenzene derivative which has the third class carbon with which said nonaqueous electrolyte is chosen from a sultone compound, an annular sulfate, and vinylene carbonate, and which adjoins a phenyl group with a kind, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative and which contain a kind at least at least in the nonaqueous rechargeable battery which consists of a positive electrode, a negative electrode, and nonaqueous electrolyte.

[0012] The elevated-temperature neglect property in 70 degrees C or less improves by [which contain a kind at least] choosing nonaqueous electrolyte from a sultone compound, an annular sulfate, and vinylene carbonate. This is considered to be based on the following reasons. If the above-mentioned compound is contained in the electrolytic solution, when said compound decomposes on a negative electrode, a coat will be formed on a negative electrode. Generating of the methane which originates in disassembly of the electrolytic solution on a negative electrode and disassembly of the electrolytic solution partially disassembled on the positive electrode with the coat concerned can be controlled.

[0013] On the other hand, the elevated-temperature neglect property in the temperature region where nonaqueous electrolyte exceeds 70 degrees C by [which contain a kind at least] being chosen out of the alkylbenzene derivative which has the third class carbon which adjoins a phenyl group, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative improves. This is considered to be based on the following reasons. If the above-mentioned compound is contained in the electrolytic solution, a coat will be formed for said compound on a positive electrode decomposition and by carrying out a polymerization on a positive electrode. Generating of the carbon dioxide gas which originates in disassembly of the electrolytic solution on a positive electrode and disassembly of the electrolytic solution partially disassembled on the negative electrode with the coat concerned can be controlled.

[0014] And compared with the case where the above-mentioned compound is independently used, respectively by [which contain a kind at least] being chosen out of the alkylbenzene derivative which has the third class carbon with which nonaqueous electrolyte is chosen from a sultone compound, an annular sulfate, and vinylene carbonate, and which adjoins a phenyl group with a kind, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative, an elevated-temperature neglect property improves at least. This is considered to be based on the following reasons.

[0015] When not using the above-mentioned compound at all, on the electrode set under hot environments, disassembly of the electrolytic solution advances and gas [, such as carbon dioxide gas,], such as methane, occurs with the temperature. At this time, not only the electrolytic solution but the electrolytic solution partially disassembled on the electrode of another side is considered to both be decomposed on an electrode.

[0016] Namely, when a coat is formed on a negative electrode in a temperature field 70 degrees C or less and the generation of gas on a negative electrode is controlled, it also sets. [when it becomes the cause of generating carbon dioxide gas etc. when the electrolytic solution partially disassembled with the negative electrode decomposes with a positive electrode, a coat is formed on a positive electrode in the temperature field exceeding 70 degrees C and the generation of gas on a positive electrode is controlled] When the electrolytic solution partially disassembled with the positive electrode decomposes with a negative electrode, it becomes the cause of generating methane etc.

[0017] And nonaqueous electrolyte can control at least disassembly of the electrolytic solution in the electrode with which the coat was formed by [which contain a kind at least] being

chosen out of the alkylbenzene derivative which has the third class carbon which is chosen from a sultone compound, an annular sulfate, and vinylene carbonate, and which adjoins a phenyl group with a kind, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative. It can also control that the electrolytic solution which did not come to accept it but was disassembled partially is disassembled further on the other poles. Consequently, compared with the case which contained only a kind at least where it is chosen out of a sultone compound, an annular sulfate, and vinylene carbonate, and the case which contained only a kind at least where it is chosen out of the alkylbenzene derivative which has the third class carbon which adjoins a phenyl group, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative, more than it added both engine performance, an elevated-temperature neglect property improves.

[0018] The addition of the compound chosen from a sultone compound, an annular sulfate, and vinylene carbonate has 5 or less desirable % of the weight 0.1 % of the weight or more to the total amount of electrolytic solutions, in order to control disassembly of the electrolytic solution effectively, without reducing the initial discharge capacity on the negative electrode under hot environments. Especially, 2 or less % of the weight 0.5 % of the weight or more is desirable.

[0019] The addition of the compound chosen from the alkylbenzene derivative which has the third class carbon which adjoins a phenyl group, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative has 4 or less desirable % of the weight 2 % of the weight or more to the total amount of electrolytic solutions, in order to control effectively disassembly of the electrolytic solution on the positive electrode under hot environments.

[0020] Invention of claim 2 is characterized by said sultone compound being a propane sultone, a propene sultone, or a butane sultone in a thing according to claim 1.

[0021] Since the coat stabilized on the negative electrode by using the above-mentioned matter as said sultone compound can be formed, an elevated-temperature neglect property improves.

[0022] Invention of claim 3 is characterized by said annular sulfate being glycol sulfate or propylene glycol sulfate in a thing according to claim 1 or 2.

[0023] Since the coat stabilized on the negative electrode by using the above-mentioned matter as said annular sulfate can be formed, an elevated-temperature neglect property improves.

[0024] Invention of claim 4 is characterized by the alkylbenzene derivative which has the third class carbon which adjoins said phenyl group being either of cumene, 1, 3-diisopropylbenzene, 1, 4-diisopropylbenzene, 1-methylpropyl benzene, 1, 3-bis(1-methylpropyl) benzene, 1, and 4-bis(1-methylpropyl) benzene in a thing according to claim 1 to 3.

[0025] Since the coat stabilized on the positive electrode by using the above-mentioned matter can be formed as an alkylbenzene derivative which has the third class carbon which adjoins said phenyl group, an elevated-temperature neglect property improves.

[0026] Invention of claim 5 is characterized by said cycloalkyl benzene derivative being cyclohexylbenzene or cyclopentyl benzene in a thing according to claim 1 to 4.

[0027] Since the coat stabilized on the positive electrode by using the above-mentioned matter as said cycloalkyl benzene derivative can be formed, an elevated-temperature neglect property improves.

[0028] Invention of claim 6 is characterized by said biphenyl derivative being a biphenyl, 2-fluoro biphenyl, 2-BUOMO biphenyl, or 2-chloro biphenyl in a thing according to claim 1 to 5.

[0029] Since the coat stabilized on the positive electrode by using the above-mentioned matter as said biphenyl derivative is formed, an elevated-temperature neglect property improves.

[0030]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the operation gestalt of this invention is explained based on an accompanying drawing. Drawing 1 is the outline sectional view of the square shape nonaqueous rechargeable battery which is 1 operation gestalt of this invention. the positive-electrode charge collector with which this square shape nonaqueous rechargeable battery 1 consists of aluminium foil — a positive electrode — it is a thing with a negative-electrode width-of-face [which comes to contain the flat volume-like electrode group 2 around which the negative electrode 4 which comes to apply a mixture was wound through the separator 5, and nonaqueous electrolyte in the cell case 6 / of 30mm] x height [of 48mm] x thickness of 4mm at the negative-electrode charge collector which serves as the positive electrode 3 which comes

to apply a mixture from copper foil.

[0031] The cell lid 7 which formed the relief valve 8 is attached in the cell case 6 by laser welding, the negative-electrode terminal 9 is connected with a negative electrode 4 through the negative-electrode lead 11, and the positive electrode 3 is connected with the cell lid through the positive-electrode lead 10.

[0032] As a non-aqueous solvent of the nonaqueous electrolyte concerning this invention For example, annular carbonate, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, and butylene carbonate Chain-like carbonate, such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, and ethyl methyl carbonate Cyclic ester, such as gamma-butyrolactone and gamma-valerolactone, methyl acetate, Chain-like ester, such as methyl propionate, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, Chain-like ether, such as cyclic ether, such as tetrahydropyran, dimethoxyethane, and dimethoxymethane, Chain-like phosphoric ester, such as cyclic-phosphoric-acid ester, such as phosphoric-acid ethylene methyl and phosphoric-acid ethyl ethylene, trimethyl phosphate, and phosphoric-acid triethyl, the halogenide of these compounds, etc. can be used. Only one kind may be chosen and used for these organic solvents, and may be used for them combining two or more kinds.

[0033] As a solute of the nonaqueous electrolyte concerning this invention, the inorganic lithium salt of LiClO_4 , LiPF_6 , and LiBF_4 grade, the fluorine-containing organic lithium salt of LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO})_2$, and $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ grade, etc. can be mentioned. Only one kind may be chosen and used for these solutes, and may be used for them combining two or more kinds.

[0034] As a sultone compound added to the nonaqueous electrolyte concerning this invention, it can choose from a propane sultone, a propene sultone, or a butane sultone, and can use.

[0035] As an annular sulfate added to the electrolytic solution concerning this invention, it can choose from glycol sulfate or propylene glycol sulfate, and can use.

[0036] Vinylene carbonate can be added to the nonaqueous electrolyte concerning this invention. As an alkylbenzene derivative which has the third class carbon which adjoins the phenyl group added to nonaqueous electrolyte, either which is chosen from cumene, 1, 3-diisopropylbenzene, 1, 4-diisopropylbenzene, 1-methylpropyl benzene, 1, 3-bis(1-methylpropyl) benzene, 1, and 4-bis(1-methylpropyl) benzene can be used.

[0037] As a cycloalkyl benzene derivative added to the nonaqueous electrolyte concerning this invention, either which is chosen from cyclohexylbenzene and cyclopentyl benzene can be used.

[0038] As a biphenyl derivative added to the nonaqueous electrolyte concerning this invention, either which is chosen from a biphenyl, 2-fluoro biphenyl, 2-BUROMO biphenyl, and 2-chloro biphenyl can be used. 2-fluoro biphenyl, 2-BUROMO biphenyl, and 2-chloro biphenyl are more desirable, and especially 2-fluoro biphenyl is [among these] still more desirable.

[0039] As a separator, nonwoven fabrics, such as macromolecule porosity film and nonwoven fabrics, such as polyethylene, polypropylene, and polyester, and a glass fiber, the nonwoven fabric of a glass fiber and macromolecule fiber, etc. can be used.

[0040] As positive active material, the lithium transition-metals multiple oxide expressed with a general formula LiMO_2 (M is transition metals) and the lithium manganese multiple oxide which has Spinel structure which has stratified rock salt structure can be used. Moreover, the metal chalcogen ghost which does not contain lithiums, such as TiO_2 , TiS_2 , V_2O_5 , and MnO_2 , MoO_3 , can be used. However, when using said metal chalcogen ghost, what full discharge of such positive active material is carried out beforehand, or is considered as the condition of having discharged partially and having doped the lithium ion is desirable.

[0041] Especially the class of electric conduction agent may not be restricted, may be a metal, or may be nonmetallic. As a metaleled electric conduction agent, the ingredient which consists of metallic elements, such as Cu and nickel, can be mentioned. Moreover, as an electric conduction agent of a nonmetal, carbon materials, such as graphite, carbon black, acetylene black, and KETCHIEN black, can be mentioned.

[0042] If a binder is a stable ingredient to the solvent and the electrolytic solution which are used at the time of electrode manufacture, especially the class will not be restricted. Specifically Polyethylene, polypropylene, polyethylene terephthalate, Resin system giant molecules, such as

aromatic polyamide and a cellulose, a styrene butadiene rubber, Rubber-like macromolecules, such as polyisoprene rubber, butadiene rubber, and ethylene-propylene rubber, A styrene-butadiene-styrene block copolymer and its hydrogenation object, A styrene-ethylene-butadiene-styrene block copolymer and its hydrogenation object, Thermoplastic-elastomer-like macromolecules, such as a styrene-isoprene-styrene block copolymer and its hydrogenation object, Syndiotactic 1, 2-polybutadiene, an ethylene-vinylacetate copolymer, Fluorine system giant molecules, such as an elasticity resin-like giant-molecules [, such as a propylene-alpha olefin (carbon numbers 2-12) copolymer], polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, and polytetrafluoroethylene-ethylene copolymer, etc. can be used.

[0043] Moreover, the macromolecule constituent which has alkali-metal ion conductivity, such as a lithium ion, especially as a binder can also be used. As a macromolecule which has such ion conductivity Polyether system high molecular compounds, such as polyethylene oxide and polypropylene oxide, The crosslinked polymer compound of a polyether, polyepichlorohydrin, poly FOSUFAZEN, A polysiloxane, a polyvinyl pyrrolidone, poly vinylidene carbonate, The system which compounded the alkali-metal salt which makes lithium salt or a lithium a subject with high molecular compounds, such as a polyacrylonitrile, Or the system which blended with this the organic compound which has high dielectric constants, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, and gamma-butyrolactone, can be used. These ingredients may be combined and used.

[0044] In a positive-electrode charge collector, aluminum, Ta, Nb, Ti, Hf, Zr, Zn, W, Bi, the alloy containing these metals, etc. can be illustrated. These metals form a passive state coat in a front face by anodic oxidation in the electrolytic solution. Therefore, it can prevent effectively that nonaqueous electrolyte carries out oxidative degradation in a part for the wetted part of a positive-electrode charge collector and the electrolytic solution. Consequently, the cycle property of a nonaqueous rechargeable battery can be raised effectively. The alloy which contains aluminum, Ti, Ta, and these metals among the above-mentioned metals can be used suitably. Since especially aluminum and its alloy are a low consistency, they can make mass of a positive-electrode charge collector small compared with the case where other metals are used. Therefore, since the energy density of a cell can be raised, it is especially desirable.

[0045] the positive electrode obtained as mentioned above — when applying a mixture to a positive-electrode charge collector, a well-known means can perform. When mixture is a slurry-like, it can apply on a charge collector using a doctor blade etc. Moreover, when mixture is a paste-like, it can apply on a charge collector by roller coating etc. When the solvent is being used, an electrode can be produced by drying and removing a solvent.

[0046] As a negative-electrode active material, transition-metals oxides, such as carbon materials, such as lithium nitrides, such as lithium alloys, such as a lithium metal, a lithium-aluminium alloy which can emit [**** and] a lithium and which is the matter, a lithium-lead alloy, and a lithium-tin alloy, and Li5 (Li3N), a graphite, corks, and an organic substance baking object, and WO2, MoO2, SnO2, SnO, TiO2, NbO3, can be used. Only one kind may be chosen and used for these negative-electrode active materials, and may be used for them combining two or more kinds.

[0047] It is desirable that they are metals, such as copper, nickel, and stainless steel, and in these, it is easy to process it into a thin film, and since the quality of the material of a negative-electrode charge collector is cheap, although copper foil is used for it, it is more desirable.

[0048] Especially the manufacture approach of a negative electrode is not restricted, but can be manufactured by the manufacture approach of the above-mentioned positive electrode, and the same approach.

[0049] Hereafter, this invention is explained to a detail based on an example. In addition, this invention is not limited at all by the following example.

[0050] the positive electrode with which a <example 1> positive-electrode plate comes to mix the polyvinylidene fluoride 8 weight section which is a binder, the acetylene black 5 weight section which is an electric conduction agent, and the lithium cobalt multiple oxide 87 weight section which is positive active material — after adding N-methyl pyrrolidone to the mixture suitably and preparing in the shape of a paste, it manufactured by applying this to both sides of

an aluminium foil charge collector with a thickness of 20 micrometers, and drying.

[0051] the negative electrode with which a negative-electrode plate comes to mix 95 % of the weight (graphite) of graphite, and 2 % of the weight of carboxymethyl celluloses and 3 % of the weight of styrene butadiene rubber -- after adding water suitably and preparing it in the shape of a paste to a mixture, it manufactured by applying this on a copper foil charge collector with a thickness of 15 micrometers, and drying.

[0052] The fine porosity film made from polyethylene was used for the separator. Moreover, 1 mol/l dissolution of LiPF₆ was carried out, and 0.5 % of the weight of propane sultones and the thing which added 3 % of the weight of cyclohexylbenzenes were used for the mixed solvent which mixed ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate at a rate of 3:7 by the volume ratio to the electrolytic solution to the total amount of electrolytic solutions.

[0053] Twelve cels of nonaqueous rechargeable batteries with a width-of-face [of 30mm] x height [of 48mm] x thickness of 4mm were produced using the above-mentioned component.

[0054] About an example 2 thru/or 66 and the example 1 of a comparison the <13> example 2 thru/or the nonaqueous rechargeable battery of 18, 12 every cels each of nonaqueous rechargeable batteries were produced like the example 1 except having added the matter which replaced with a propane sultone and cyclohexylbenzene and was shown in Table 1 as matter added to the electrolytic solution.

[0055] About the nonaqueous rechargeable battery of an example 19 thru/or an example 30, 12 every cels each of nonaqueous rechargeable batteries were produced like the example 1 except having added the matter which replaced with a propane sultone and cyclohexylbenzene and was shown in Table 2 as matter added to the electrolytic solution.

[0056] About the nonaqueous rechargeable battery of an example 31 thru/or an example 48, 12 every cels each of nonaqueous rechargeable batteries were produced like the example 1 except having added the matter which replaced with a propane sultone and cyclohexylbenzene and was shown in Table 3 as matter added to the electrolytic solution.

[0057] About the nonaqueous rechargeable battery of an example 49 thru/or an example 66, 12 every cels each of nonaqueous rechargeable batteries were produced like the example 1 except having added the matter which replaced with a propane sultone and cyclohexylbenzene and was shown in Table 4 as matter added to the electrolytic solution.

[0058] About the nonaqueous rechargeable battery of the example 1 of a comparison thru/or the example 17 of a comparison, 12 every cels each of nonaqueous rechargeable batteries were produced like the example 1 except having added the matter which replaced with a propane sultone and cyclohexylbenzene and was shown in Table 5 as matter added to the electrolytic solution.

[0059] About the <measurement> (discharge capacity) example 1 thru/or 66 and the example 1 of a comparison thru/or the nonaqueous rechargeable battery of 17, after charging in 25 degrees C for 3 hours by 600mA of charging currents, and the constant current-constant-potential charge of charge electrical-potential-difference 4.20V, the discharge capacity when discharging on condition that 600mA of discharge currents and termination electrical-potential-difference 2.75V was measured, and this was made into initial discharge capacity.

[0060] (Elevated-temperature shelf test) In 25 degrees C, it charged for 3 hours by 600mA of charging currents, and the constant current-constant-potential charge of charge electrical-potential-difference 4.20V about an example 1 thru/or 66 and the example 1 of a comparison thru/or the nonaqueous rechargeable battery of 17. Thus, cell thickness was measured after leaving the cell changed into the charge condition at 100 degrees C for 48 hours. Moreover, after leaving the cell changed into said charge condition for 30 days at 60 degrees C, cell thickness and discharge capacity were measured.

[0061] After said 60-degree-C neglect, once discharging, measured discharge capacity which carried out charge and discharge again was *(ed) by said initial discharge capacity, and the capacity retention after 60-degree-C neglect (%) was computed by multiplying this by 100.

[0062] The above-mentioned measurement result was summarized in Table 1 thru/or 5.

[0063]

[Table 1]

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後	60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)
実施例 1	シクロヘキシルベンゼン	3	1, 3-プロパンスルホン	0.5	8.8	4.9	91
実施例 2	シクロヘキシルベンゼン	3	1, 4-ブタンスルホン	0.5	9.0	4.9	89
実施例 3	シクロヘキシルベンゼン	3	1, 3-プロベンスルホン	0.5	8.6	4.7	91
実施例 4	シクロヘキシルベンゼン	3	グリコールサルフェート	0.5	8.9	4.9	90
実施例 5	シクロヘキシルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	0.5	9.0	4.9	90
実施例 6	シクロヘキシルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	0.5	9.1	4.8	90
実施例 7	シクロヘキシルベンゼン	3	1, 3-プロパンスルホン	1	8.5	4.7	96
実施例 8	シクロヘキシルベンゼン	3	1, 4-ブタンスルホン	1	8.6	4.8	93
実施例 9	シクロヘキシルベンゼン	3	1, 3-プロベンスルホン	1	8.4	4.8	97
実施例 10	シクロヘキシルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	8.6	4.8	94
実施例 11	シクロヘキシルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	8.6	4.8	94
実施例 12	シクロヘキシルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.1	4.8	93
実施例 13	シクロペンチルベンゼン	3	1, 3-プロパンスルホン	1	8.8	4.8	96
実施例 14	シクロペンチルベンゼン	3	1, 4-ブタンスルホン	1	8.8	4.8	94
実施例 15	シクロペンチルベンゼン	3	1, 3-プロベンスルホン	1	8.6	4.6	97
実施例 16	シクロペンチルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	8.6	4.8	95
実施例 17	シクロペンチルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	8.5	4.7	94
実施例 18	シクロペンチルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	8.9	4.7	93

[0064]

[Table 2]

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後	60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)
実施例 19	ビフェニル	3	1, 3-プロパンスルホン	1	9.3	4.9	93
実施例 20	ビフェニル	3	1, 4-ブタンスルホン	1	9.5	5.0	92
実施例 21	ビフェニル	3	1, 3-プロベンスルホン	1	9.3	4.8	94
実施例 22	ビフェニル	3	グリコールサルフェート	1	9.7	5.0	93
実施例 23	ビフェニル	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.7	4.9	93
実施例 24	ビフェニル	3	ピニレンカーボネート	1	9.8	4.8	92
実施例 25	2-フルオロビフェニル	3	1, 3-プロパンスルホン	1	8.6	4.8	97
実施例 26	2-フルオロビフェニル	3	1, 4-ブタンスルホン	1	8.8	4.7	95
実施例 27	2-フルオロビフェニル	3	1, 3-プロベンスルホン	1	8.6	4.5	97
実施例 28	2-フルオロビフェニル	3	グリコールサルフェート	1	8.8	4.8	96
実施例 29	2-フルオロビフェニル	3	プロピレングリコールサルフェート	1	8.8	4.7	96
実施例 30	2-フルオロビフェニル	3	ピニレンカーボネート	1	9.0	4.5	95

[0065]

[Table 3]

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後	60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)
実施例 31	クメン	3	1, 3-プロパンスルホン	1	8.9	4.8	96
実施例 32	クメン	3	1, 4-ブタンスルホン	1	9.0	4.9	94
実施例 33	クメン	3	1, 3-プロベンスルホン	1	8.8	4.8	96
実施例 34	クメン	3	グリコールサルフェート	1	9.1	4.9	96
実施例 35	クメン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.0	4.8	95
実施例 36	クメン	3	ピニレンカーボネート	1	9.2	4.7	94
実施例 37	1, 3-ジイソプロピルベンゼン	3	1, 3-プロパンスルホン	1	9.1	4.8	96
実施例 38	1, 3-ジイソプロピルベンゼン	3	1, 4-ブタンスルホン	1	9.1	4.9	94
実施例 39	1, 3-ジイソプロピルベンゼン	3	1, 3-プロベンスルホン	1	9.0	4.8	96
実施例 40	1, 3-ジイソプロピルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	9.3	4.9	95
実施例 41	1, 3-ジイソプロピルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.3	4.9	95
実施例 42	1, 3-ジイソプロピルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.3	4.8	94
実施例 43	1, 4-ジイソプロピルベンゼン	3	1, 3-プロパンスルホン	1	9.1	4.8	96
実施例 44	1, 4-ジイソプロピルベンゼン	3	1, 4-ブタンスルホン	1	9.2	4.8	95
実施例 45	1, 4-ジイソプロピルベンゼン	3	1, 3-プロベンスルホン	1	9.0	4.8	96
実施例 46	1, 4-ジイソプロピルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	9.5	4.9	96
実施例 47	1, 4-ジイソプロピルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.4	4.8	95
実施例 48	1, 4-ジイソプロピルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.6	4.7	94

[0066]

[Table 4]

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後	60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)
実施例49	1-メチルプロピルベンゼン	3	1, 3-プロパンスルトン	1	8.9	4.9	96
実施例50	1-メチルプロピルベンゼン	3	1, 4-ブタンスルトン	1	9.0	4.9	95
実施例51	1-メチルプロピルベンゼン	3	1, 3-プロペンスルトン	1	8.8	4.8	96
実施例52	1-メチルプロピルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	8.1	4.9	96
実施例53	1-メチルプロピルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.1	4.7	96
実施例54	1-メチルプロピルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.2	4.8	95
実施例55	1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1, 3-プロパンスルトン	1	9.1	4.8	96
実施例56	1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1, 4-ブタンスルトン	1	9.3	4.9	95
実施例57	1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1, 3-プロペンスルトン	1	9.0	4.8	96
実施例58	1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	9.5	4.9	96
実施例59	1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.6	4.9	95
実施例60	1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.7	4.8	96
実施例61	1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1, 3-プロパンスルトン	1	9.2	4.8	95
実施例62	1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1, 4-ブタンスルトン	1	9.1	4.9	94
実施例63	1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1, 3-プロペンスルトン	1	9.0	4.8	95
実施例64	1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	9.5	4.9	95
実施例65	1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.5	4.9	95
実施例66	1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.5	4.8	94

[0067]

[Table 5]

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後	60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)
比較例 1	なし	3	なし	—	13.1	6.5	73
比較例 2	シクロヘキシルベンゼン	3	なし	—	10.3	6.2	76
比較例 3	シクロペンチルベンゼン	3	なし	—	10.4	6.2	77
比較例 4	ビフェニル	3	なし	—	10.3	6.3	75
比較例 5	2-フルオロビフェニル	3	なし	—	10.4	6.1	78
比較例 6	クメン	3	なし	—	10.6	6.2	77
比較例 7	1, 3-ジイソプロピルベンゼン	3	なし	—	10.9	6.3	76
比較例 8	1, 4-ジイソプロピルベンゼン	3	なし	—	11.0	6.2	76
比較例 9	1-メチルプロピルベンゼン	3	なし	—	10.8	6.3	76
比較例 10	1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	なし	—	10.9	6.3	77
比較例 11	1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	なし	—	10.9	6.3	76
比較例 12	なし	—	1, 3-プロパンスルトン	1	12.5	5.3	85
比較例 13	なし	—	1, 4-ブタンスルトン	1	12.6	5.4	81
比較例 14	なし	—	1, 3-プロペンスルトン	1	12.3	5.3	87
比較例 15	なし	—	グリコールサルフェート	1	12.8	5.6	84
比較例 16	なし	—	プロピレングリコールサルフェート	1	12.8	5.6	84
比較例 17	なし	—	ピニレンカーボネート	1	12.7	5.5	82

[0068] When the <result> (100-degree C cell bulging) example 1 thru/or 66 were compared with the example 1 of a comparison, in the example 1 of a comparison, it was remarkably [to cell bulging having been 5.8mm or less / as 9.1mm] large at an example 1 thru/or 66. This is considered to be because for the cell to have blistered for the gas which occurred by disassembly of the electrolytic solution as a result of not forming a coat good on a positive electrode and a negative electrode, when the example 1 of a comparison does not contain at all the alkylbenzene derivative which has the third class carbon which adjoins a sultone compound, an annular sulfate, vinylene carbonate, and a phenyl group, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative.

[0069] Compared with 6.3mm or more, and an example 1 thru/or 66, when an example 1 thru/or 66 were compared with the example 2 of a comparison thru/or 11, cell bulging was large at the example 2 of a comparison thru/or 11. This is considered to be based on the following reasons. In the example 2 of a comparison which does not contain a sultone compound, an annular sulfate, and vinylene carbonate thru/or 11, a good coat is not formed on a negative electrode. For this reason, generating of the methane on a negative electrode etc. cannot be controlled at the time of an elevated temperature. Therefore, also in 100 degrees C, bulging of a cell becomes large with the methane generated on a negative electrode.

[0070] Moreover, also in the example 2 of a comparison thru/or 11, since the coat is formed on the positive electrode like an example 1 thru/or 66, carbon-dioxide-gas generating from the positive electrode which is the cause of main of cell bulging is considered to be controlled. However, although it does not result in generating of carbon dioxide gas on the positive electrode covered with the coat, it is thought that the partial decomposition reaction of the electrolytic solution is advancing. It is thought that the matter with which some electrolytic solutions were disassembled generates by such decomposition reaction. Thus, it is thought that

the matter with which some electrolytic solutions were disassembled decomposes further on a negative electrode, and generates methane etc. In an example 1 thru/or 66, since the coat is formed also on the negative electrode, the above reactions are also controlled.

[0071] Compared with 8.3mm or more, and an example 1 thru/or 66, when an example 1 thru/or 66 were compared with the example 12 of a comparison thru/or 17, cell bulging was large at the example 12 of a comparison thru/or 17. This is considered to be based on the following reasons. In the example 12 of a comparison which does not contain the alkylbenzene derivative which has the third class carbon which adjoins a phenyl group, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative thru/or 17, a good coat is not formed on a positive electrode. For this reason, generating of the carbon dioxide gas on a positive electrode cannot be controlled at the time of an elevated temperature. Therefore, in 100-degree-C neglect, a cell will blister with the carbon dioxide gas which occurs on a positive electrode.

[0072] Moreover, also in the example 12 of a comparison thru/or 17, since the coat is formed on the negative electrode like an example 1 thru/or 66, it is thought that generating of the methane from a negative electrode etc. is controlled. However, although it does not result in generating of methane etc. on the negative electrode covered with the coat, it is thought that the partial decomposition reaction of the electrolytic solution is advancing. It is thought that the matter with which some electrolytic solutions were disassembled generates by such decomposition reaction. Thus, it is thought that the matter with which some electrolytic solutions were disassembled decomposes further on a positive electrode, and generates carbon dioxide gas etc. In an example 1 thru/or 66, since the coat is formed also on the positive electrode, the above reactions are also controlled.

[0073] As shown in Table 1, the above-mentioned result and the same result were obtained also about cell bulging after the long-term neglect in 60 degrees C. Moreover, as the capacity retention after the long-term neglect in 60 degrees C was shown in a mist beam and Table 1, the above-mentioned result and the result of the same inclination were obtained.

[0074] (Conclusion) As mentioned above, it turned out at least that the nonaqueous rechargeable battery equipped with the elevated-temperature neglect property of having excelled by [which contain a kind at least] being chosen out of the alkylbenzene derivative which has the third class carbon with which nonaqueous electrolyte is chosen from a sultone compound, an annular sulfate, and vinylene carbonate, and which adjoins a phenyl group with a kind, a cycloalkyl benzene derivative, and a biphenyl derivative can be obtained.

[0075] Within limits which it is not limited to the operation gestalt explained with the above-mentioned description and a drawing, and the following operation gestalten are also included in the technical range of this invention, for example, do not deviate from a summary further besides the following, operation gestalt > this invention besides < can be changed variously, and can be carried out.

[0076] Although the above-mentioned operation gestalt explained as a square shape nonaqueous rechargeable battery 1, especially cell structure is not limited but, of course, it is good also as a cylindrical shape, saccate, a lithium-polymer battery, etc.

[0077]

[Effect of the Invention] According to this invention, the nonaqueous rechargeable battery equipped with the outstanding elevated-temperature neglect property can be obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing of longitudinal section of the square shape nonaqueous rechargeable battery of 1 operation gestalt of this invention

[Description of Notations]

- 1 -- Nonaqueous rechargeable battery
 - 2 -- Electrode group
 - 3 -- Positive electrode
 - 4 -- Negative electrode
 - 5 -- Separator
 - 6 -- Cell case
 - 7 -- Cell lid
 - 8 -- Relief valve
 - 9 -- Negative-electrode terminal
 - 10 -- Positive-electrode lead
 - 11 -- Negative-electrode lead
-

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-308875
(P2003-308875A)

(43) 公開日 平成15年10月31日 (2003. 10. 31)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40

テーマコード* (参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-115896(P2002-115896)

(22) 出願日 平成14年4月18日 (2002. 4. 18)

(71) 出願人 000004282
日本電池株式会社
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地
(72) 発明者 森 澄男
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
日本電池株式会社内
(74) 代理人 100096840
弁理士 後呂 和男 (外 1 名)

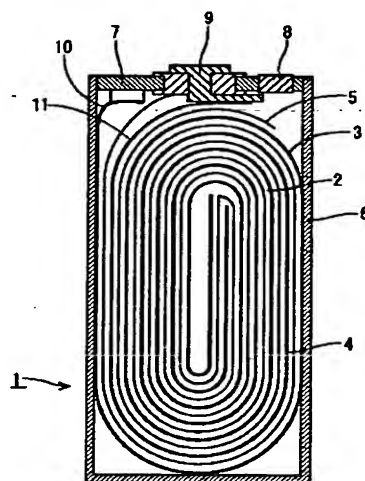
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は優れた高温放置特性を備えた非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 非水系二次電池 1 において、非水電解質が、スルホン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことにより、正極 3 及び負極 4 上に被膜が形成される。当該被膜により、高温時における電解液の分解が抑制されるので、高温放置特性が向上する。



1—非水系二次電池
2—電解質
3—正極
4—負極
5—セパレータ
6—電池ケース
7—電池蓋
8—安全弁
9—ガスリード
10—正極リード
11—負極リード

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、負極と、非水電解質とからなる非水系二次電池において、前記非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 前記スルトン化合物が、プロパンスルトン、プロペンスルトン、ブタンスルトンのいずれかであることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 前記環状硫酸エステルが、グリコールサルフェート、プロピレングリコールサルフェートのいずれかであることを特徴とする請求項1または請求項2記載の非水系二次電池。

【請求項4】 前記フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体が、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンのいずれかであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項5】 前記シクロアルキルベンゼン誘導体が、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンのいずれかであることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項6】 前記ビフェニル誘導体が、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、2-ブロモビフェニル、2-クロロビフェニルのいずれかであることを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれかに記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 正極と、負極と、非水電解液とからなり、充電により繰り返し使用可能な非水系二次電池は、鉛蓄電池やニッケルカドミウム電池などの水溶液系二次電池と比べて高いエネルギー密度を有することから、民生用の携帯電話、ポータブル機器、携帯情報端末などの電源として活発に研究が行われている。

【0003】 前記非水系二次電池のうち、リチウムイオンと可逆的に電気化学的反応しうる正極活物質を含む正極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出しうる負極活物質を含む負極と、リチウム塩を含む非水電解質とからなるリチウムイオン電池は、高電圧、高エネルギー密度、優れたサイクル寿命、高い安全性などを備えることから、活発に研究が行われている。

【0004】 前記非水電解質としては一般に、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒と、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネートなどの低粘度溶媒との混合溶媒に、LiPF₆やLiBF₄などの支持塩を溶解させたものが使用されている。

【0005】 前記非水系二次電池においては、優れた高温放置特性が求められている。これは、例えば、盛夏の日中に屋外駐車された自動車中に放置された携帯電話に使用される前記非水系二次電池などは、通常の使用環境から逸脱した高温環境にさらされる場合がありうるからである。

【0006】 しかしながら、前記非水電解質を上記のような構成とすると、充電状態の電池を高温放置した場合、電池が膨れたり、放電容量が低下したりするなど、高温保存特性が低下するという問題点があった。

【0007】 前述のように電池が膨れるのは、高温環境下に電池を放置したために電解液の蒸気圧が上昇したこと、及び電極上で電解液が分解することにより気体が発生することによると考えられる。このうち、電極上での気体の発生については、例えばEC及びEMCの2成分系の溶媒の場合、70℃以下では負極におけるメタンガス等の発生が主な原因であり、70℃を超えて温度が高くなるほど、正極における炭酸ガスの発生が主な原因となることが、我々のこれまでの検討からわかっている。

【0008】 また、前述のように放電容量が低下するのは、正極及び負極上における電解液の分解反応や、電極の反応抵抗の上昇、電解液の電気伝導率の低下、セパレータの目詰まり、電池の膨れに起因する電極間の隙間増大などによると考えられる。

【0009】 電池の膨れや残存放電容量の減少といった前記高温放置特性の低下は、放置温度が高いほど、また放置時間が長いほど激しい。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記のような事情に基づいて完成されたものであって、優れた高温放置特性を備えた非水系二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段、及び作用・効果】 上記の目的を達成するための手段として、請求項1の発明は、正極と、負極と、非水電解質とからなる非水系二次電池において、前記非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことを特徴とする。

【0012】 非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種を含むことにより、70℃以下での高温放置特性

が向上する。これは、以下の理由によると考えられる。上記化合物が電解液中に含まれると、負極上で前記化合物が分解することにより負極上に被膜が形成される。当該被膜により、負極上における電解液の分解や、正極上で部分的に分解された電解液の分解に起因するメタンガス等の発生を抑制することができるのである。

【0013】他方、非水電解質が、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種を含むことにより、70℃を超える温度域での高温放置特性が向上する。これは以下の理由によると考えられる。上記化合物が電解液中に含まれると、正極上で前記化合物が分解、重合することにより正極上に被膜が形成される。当該被膜により、正極上における電解液の分解や、負極上で部分的に分解された電解液の分解に起因する炭酸ガス等の発生を抑制することができるのである。

【0014】そして、非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことにより、上記化合物をそれぞれ単独で使用した場合と比べて、高温放置特性が向上する。これは、以下の理由によると考えられる。

【0015】上記化合物を全く使用しない場合、高温環境下におかれた電極上では電解液の分解が進行し、その温度によってメタンガス等及び炭酸ガス等のガスが発生する。このとき、電極上では、電解液のみならず、他方の電極上で部分的に分解された電解液も、ともに分解されていると考えられる。

【0016】すなわち、70℃以下の温度領域で負極上に被膜を形成して負極上でのガス発生を抑制した場合においても、負極で部分的に分解した電解液が正極で分解することにより炭酸ガス等を発生する原因となり、70℃を超える温度領域で正極上に被膜を形成して正極上でのガス発生を抑制した場合においても、正極で部分的に分解した電解液が負極で分解することによりメタンガス等を発生する原因となる。

【0017】そして、非水電解質が、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことにより、被膜が形成された電極における電解液の分解を抑制できる。のみならず、部分的に分解された電解液が更に他極で分解されることを抑制することができる。この結果、スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種のみを含んだ場合や、フェニル基に隣接する第三級

炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種のみを含んだ場合と比べて、両者の性能を足し合わせた以上に高温放置特性が向上するのである。

【0018】スルトン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる化合物の添加量は、高温環境下における、負極上での初期放電容量を低下させずに、電解液の分解を効果的に抑制するために、総電解液量に対して0.1重量%以上5重量%以下が好ましい。特に、0.5重量%以上2重量%以下が好ましい。

【0019】フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる化合物の添加量は、高温環境下における、正極上での電解液の分解を効果的に抑制するために、総電解液量に対して2重量%以上4重量%以下が好ましい。

【0020】請求項2の発明は、請求項1に記載のものにおいて、前記スルトン化合物が、プロパンスルトン、プロペンスルトン、ブタンスルトンのいずれかであることを特徴とする。

【0021】前記スルトン化合物として上記の物質を使用することにより負極上に安定した被膜を形成できるので、高温放置特性が向上する。

【0022】請求項3の発明は、請求項1または請求項2に記載のものにおいて、前記環状硫酸エステルが、グリコールサルフェート、プロピレングリコールサルフェートのいずれかであることを特徴とする。

【0023】前記環状硫酸エステルとして上記の物質を使用することにより負極上に安定した被膜を形成できるので、高温放置特性が向上する。

【0024】請求項4の発明は、請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のものにおいて、前記フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体が、クメン、1,3-ジイソプロピルベンゼン、1,4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンのいずれかであることを特徴とする。

【0025】前記フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体として上記の物質を使用することにより正極上に安定した被膜を形成できるので、高温放置特性が向上する。

【0026】請求項5の発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のものにおいて、前記シクロアルキルベンゼン誘導体が、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンのいずれかであることを特徴とする。

【0027】前記シクロアルキルベンゼン誘導体として上記の物質を使用することにより正極上に安定した被膜を形成できるので、高温放置特性が向上する。

【0028】請求項6の発明は、請求項1ないし請求項

5のいずれかに記載のものにおいて、前記ビフェニル誘導体が、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、2-ブロモビフェニル、2-クロロビフェニルのいずれかであることを特徴とする。

【0029】前記ビフェニル誘導体として上記の物質を使用することにより正極上に安定した被膜が形成されるので、高温放置特性が向上する。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を添付図面に基づいて説明する。図1は、本発明の一実施形態である角形非水系二次電池の概略断面図である。この角形非水系二次電池1は、アルミニウム箔からなる正極集電体に正極合剤を塗布してなる正極3と、銅箔からなる負極集電体に負極合剤を塗布してなる負極4とがセパレータ5を介して巻回された扁平巻状電極群2と、非水電解液とを電池ケース6に収納してなる、幅30mm×高さ48mm×厚さ4mmのものである。

【0031】電池ケース6には、安全弁8を設けた電池蓋7がレーザー溶接によって取り付けられ、負極端子9は負極リード11を介して負極4と接続され、正極3は正極リード10を介して電池蓋と接続されている。

【0032】本発明に係る非水電解液の非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類、リン酸エチレンメチル、リン酸エチルエチレン等の環状リン酸エステル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の鎖状リン酸エステル、これらの化合物のハロゲン化物などを使用することができる。これらの有機溶媒は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】本発明に係る非水電解液の溶質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等の無機リチウム塩や、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO})_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の含フッ素有機リチウム塩等を挙げることができる。これらの溶質は、一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】本発明に係る非水電解液に添加する、スルトン化合物としては、プロパンスルトン、プロペンスルトン、ブタンスルトンのいずれかから選択して用いることができる。

【0035】本発明に係る電解液に添加する環状硫酸エ

ステルとしては、グリコールサルフェート、プロピレングリコールサルフェートのいずれかから選択して用いることができる。

【0036】本発明に係る非水電解液にはビニレンカーボネートを添加することができる。非水電解液に添加するフェニル基に隣接する第三級炭素有するアルキルベンゼン誘導体としては、クメン、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 4-ジイソプロピルベンゼン、1-メチルプロピルベンゼン、1, 3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン、1, 4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼンから選択されるいずれかを用いることができる。

【0037】本発明に係る非水電解液に添加するシクロアルキルベンゼン誘導体としては、シクロヘキシルベンゼン、シクロペンチルベンゼンから選択されるいずれかを用いることができる。

【0038】本発明に係る非水電解液に添加するビフェニル誘導体としては、ビフェニル、2-フルオロビフェニル、2-ブロモビフェニル、2-クロロビフェニルから選択されるいずれかを用いることができる。これらのうち、2-フルオロビフェニル、2-ブロモビフェニル、2-クロロビフェニルがより好ましく、さらに、2-フルオロビフェニルが特に好ましい。

【0039】セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルなどの高分子多孔膜や不織布、ガラス繊維等の不織布、ガラス繊維と高分子繊維の不織布などを用いることができる。

【0040】正極活物質としては、層状岩塩構造を有する、一般式 LiMO_2 (Mは遷移金属)で表されるリチウム遷移金属複合酸化物や、スピネル構造を有するリチウムマンガン複合酸化物を用いることができる。また、 TiO_2 、 TiS_2 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 MoO_3 などのリチウムを含まない金属カルコゲン化物を用いることができる。ただし、前記金属カルコゲン化物を用いる場合には、予めこれらの正極活物質を完全放電し、または部分的に放電して、リチウムイオンをドーブした状態としておくことが望ましい。

【0041】導電剤の種類は特に制限されず、金属であっても非金属であってもよい。金属の導電剤としては、CuやNiなどの金属元素から構成される材料を挙げることができる。また、非金属の導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどの炭素材料を挙げることができる。

【0042】結着剤は、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特にその種類は制限されない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレンゴム等のゴム状高分子、スチレン-ブタジエン-スチ

レンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体およびその水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン- α -オレフィン(炭素数2~12)共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体等のフッ素系高分子などを用いることができる。

【0043】また、結着剤として特にリチウムイオンなどのアルカリ金属イオン伝導性を有する高分子組成物を使用することもできる。そのようなイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテルの架橋高分子化合物、ポリエピクロルヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物にリチウム塩またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。これらの材料は組み合わせ使用してもよい。

【0044】正極集電体には、例えば、Al、Ta、Nb、Ti、Hf、Zr、Zn、W、Bi、およびこれらの金属を含む合金などを例示することができる。これらの金属は、電解液中での陽極酸化によって表面に不動態被膜を形成する。そのため、正極集電体と電解液との接液部分において非水電解質が酸化分解するのを有効に防止することができる。その結果、非水系二次電池のサイクル特性を有効に高めることができる。上記の金属のうち、Al、Ti、Taおよびこれらの金属を含む合金を好適に使用することができる。特にAlおよびその合金は低密度であるために他の金属を用いた場合と比べて正極集電体の質量を小さくすることができる。そのため、電池のエネルギー密度を向上させることができるので、特に好ましい。

【0045】上記のようにして得られた正極合剤を正極集電体へ塗布する場合、公知の手段によって行うことができる。混合物がスラリー状である場合は、例えばドクターブレードなどを用いて集電体上に塗布することができる。また、混合物がペースト状である場合は、例えばローラーコーティングなどによって集電体上に塗布することができる。溶媒を使用している場合は乾燥して溶媒を除去することによって、電極を作製することができる。

【0046】負極活物質としては、リチウム金属、リチウムを吸蔵・放出可能な物質であるリチウム-アルミニ

ウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金などのリチウム合金、 Li_3N などの窒化リチウム、黒鉛、コークス、有機物焼成体などの炭素材料、 WO_2 、 MoO_2 、 SnO_2 、 SnO 、 TiO_2 、 NbO などの遷移金属酸化物を用いることができる。これらの負極活物質は、一種類だけを選択して使用しても良いし、二種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0047】負極集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属であるのが好ましく、これらの中では薄膜に加工しやすく安価であることから銅箔を使用するがより好ましい。

【0048】負極の製造方法は特に制限されず、上記の正極の製造方法と同様の方法により製造することができる。

【0049】以下、本発明を実施例に基づき詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではない。

【0050】＜実施例1＞正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8重量部と、導電剤であるアセチレンブラック5重量部と、正極活物質であるリチウムコバルト複合酸化物87重量部とを混合してなる正極合剤に、N-メチルピロリドンに適宜加えてペースト状に調製した後、これを厚さ20 μ mのアルミニウム箔集電体の両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【0051】負極板は、グラファイト(黒鉛)95重量%と、カルボキシメチルセルロース2重量%と、スチレンブタジエンゴム3重量%とを混合してなる負極合剤に、水を適宜加えてペースト状に調製した後、これを厚さ15 μ mの銅箔集電体上に塗布、乾燥することによって製作した。

【0052】セパレータにはポリエチレン製微多孔膜を用いた。また、電解液にはエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比で3:7の割合で混合した混合溶媒に、 $LiPF_6$ を1mol/l溶解し、その総電解液量に対してプロパンスルトン0.5重量%と、シクロヘキシルベンゼン3重量%とを添加したものをを用いた。

【0053】上述の構成要素を用いて、幅30mm×高さ48mm×厚さ4mmの非水系二次電池を12セル作製した。

【0054】＜実施例2ないし66、及び比較例1ないし13＞実施例2ないし18の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表1に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0055】実施例19ないし実施例30の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表2に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非

水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0056】実施例31ないし実施例48の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表3に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0057】実施例49ないし実施例66の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表4に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0058】比較例1ないし比較例17の非水系二次電池については、電解液に添加する物質として、プロパンスルトン及びシクロヘキシルベンゼンに代えて表5に示した物質を添加した以外は、実施例1と同様にして非水系二次電池を各12セルずつ作製した。

【0059】<測定>

(放電容量) 実施例1ないし66、及び比較例1ないし17の非水系二次電池について、25℃において、充電電流600mA、充電電圧4.20Vの定電流一定電圧*20

* 充電で3時間充電した後、放電電流600mA、終止電圧2.75Vの条件で放電したときの放電容量を測定し、これを初期放電容量とした。

【0060】(高温放置試験) 実施例1ないし66、及び比較例1ないし17の非水系二次電池について、25℃において、充電電流600mA、充電電圧4.20Vの定電流一定電圧充電で3時間充電した。このようにして充電状態にした電池を100℃で48時間放置した後、電池厚みを測定した。また、前記充電状態にした電池を60℃で30日間放置した後、電池厚みと放電容量とを測定した。

【0061】前記60℃放置後、一度放電した後、再び充放電して測定した放電容量を、前記初期放電容量で除し、これに100を乗ずることにより、60℃放置後の容量保持率(%)を算出した。

【0062】上記測定結果を表1ないし表5にまとめた。

【0063】

【表1】

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後	60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)
実施例1	シクロヘキシルベンゼン	3	1,3-プロパンスルトン	0.5	8.8	4.9	91
実施例2	シクロヘキシルベンゼン	3	1,4-ブタンスルトン	0.5	9.0	4.9	89
実施例3	シクロヘキシルベンゼン	3	1,3-プロベンスルトン	0.5	8.6	4.7	91
実施例4	シクロヘキシルベンゼン	3	グリコールサルフェート	0.5	8.9	4.9	90
実施例5	シクロヘキシルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	0.5	9.0	4.9	90
実施例6	シクロヘキシルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	0.5	9.1	4.8	90
実施例7	シクロヘキシルベンゼン	3	1,3-プロパンスルトン	1	8.5	4.7	96
実施例8	シクロヘキシルベンゼン	3	1,4-ブタンスルトン	1	8.6	4.8	93
実施例9	シクロヘキシルベンゼン	3	1,3-プロベンスルトン	1	8.4	4.6	97
実施例10	シクロヘキシルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	8.6	4.8	94
実施例11	シクロヘキシルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	8.6	4.8	94
実施例12	シクロヘキシルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.1	4.8	93
実施例13	シクロペンチルベンゼン	3	1,3-プロパンスルトン	1	8.6	4.8	96
実施例14	シクロペンチルベンゼン	3	1,4-ブタンスルトン	1	8.8	4.8	94
実施例15	シクロペンチルベンゼン	3	1,3-プロベンスルトン	1	8.6	4.6	97
実施例16	シクロペンチルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	8.6	4.8	95
実施例17	シクロペンチルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	8.5	4.7	94
実施例18	シクロペンチルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	8.9	4.7	93

【0064】

※ ※ 【表2】

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後	60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)
実施例19	ビフェニル	3	1,3-プロパンスルトン	1	9.3	4.9	93
実施例20	ビフェニル	3	1,4-ブタンスルトン	1	9.5	5.0	92
実施例21	ビフェニル	3	1,3-プロベンスルトン	1	9.3	4.8	94
実施例22	ビフェニル	3	グリコールサルフェート	1	9.7	5.0	93
実施例23	ビフェニル	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.7	4.9	93
実施例24	ビフェニル	3	ピニレンカーボネート	1	9.8	4.8	92
実施例25	2-フルオロビフェニル	3	1,3-プロパンスルトン	1	8.8	4.6	97
実施例26	2-フルオロビフェニル	3	1,4-ブタンスルトン	1	8.8	4.7	95
実施例27	2-フルオロビフェニル	3	1,3-プロベンスルトン	1	8.6	4.5	97
実施例28	2-フルオロビフェニル	3	グリコールサルフェート	1	8.8	4.8	96
実施例29	2-フルオロビフェニル	3	プロピレングリコールサルフェート	1	8.8	4.7	96
実施例30	2-フルオロビフェニル	3	ピニレンカーボネート	1	9.0	4.5	95

【0065】

【表3】

11

12

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後		60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)	容量保持率 (%)
実施例31	クメン	3	1,3-プロパンスルホン	1	8.9	4.8	96	
実施例32	クメン	3	1,4-ブタンスルホン	1	9.0	4.9	94	
実施例33	クメン	3	1,3-プロベンスルホン	1	8.8	4.8	96	
実施例34	クメン	3	グリコールサルフェート	1	9.1	4.9	98	
実施例35	クメン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.0	4.8	95	
実施例36	クメン	3	ピニレンカーボネート	1	9.2	4.7	94	
実施例37	1,3-ジイソプロピルベンゼン	3	1,3-プロパンスルホン	1	9.1	4.8	96	
実施例38	1,3-ジイソプロピルベンゼン	3	1,4-ブタンスルホン	1	9.1	4.9	94	
実施例39	1,3-ジイソプロピルベンゼン	3	1,3-プロベンスルホン	1	9.0	4.8	96	
実施例40	1,3-ジイソプロピルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	9.3	4.9	95	
実施例41	1,3-ジイソプロピルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.3	4.9	95	
実施例42	1,3-ジイソプロピルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.3	4.8	94	
実施例43	1,4-ジイソプロピルベンゼン	3	1,3-プロパンスルホン	1	9.1	4.8	96	
実施例44	1,4-ジイソプロピルベンゼン	3	1,4-ブタンスルホン	1	9.2	4.8	95	
実施例45	1,4-ジイソプロピルベンゼン	3	1,3-プロベンスルホン	1	9.0	4.8	96	
実施例46	1,4-ジイソプロピルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	9.5	4.9	96	
実施例47	1,4-ジイソプロピルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.4	4.8	95	
実施例48	1,4-ジイソプロピルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.6	4.7	94	

【0066】

* * 【表4】

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後		60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)	容量保持率 (%)
実施例49	1-メチルプロピルベンゼン	3	1,3-プロパンスルホン	1	8.9	4.9	96	
実施例50	1-メチルプロピルベンゼン	3	1,4-ブタンスルホン	1	9.0	4.9	95	
実施例51	1-メチルプロピルベンゼン	3	1,3-プロベンスルホン	1	8.8	4.8	96	
実施例52	1-メチルプロピルベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	9.1	4.9	96	
実施例53	1-メチルプロピルベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.1	4.7	96	
実施例54	1-メチルプロピルベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.2	4.8	95	
実施例55	1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1,3-プロパンスルホン	1	9.1	4.8	96	
実施例56	1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1,4-ブタンスルホン	1	9.3	4.9	95	
実施例57	1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1,3-プロベンスルホン	1	9.0	4.8	96	
実施例58	1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	9.5	4.9	96	
実施例59	1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.6	4.9	95	
実施例60	1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.7	4.8	96	
実施例61	1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1,3-プロパンスルホン	1	9.2	4.8	95	
実施例62	1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1,4-ブタンスルホン	1	9.1	4.9	94	
実施例63	1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	1,3-プロベンスルホン	1	9.0	4.8	95	
実施例64	1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	グリコールサルフェート	1	9.5	4.9	95	
実施例65	1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	プロピレングリコールサルフェート	1	9.5	4.9	95	
実施例66	1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	ピニレンカーボネート	1	9.5	4.8	94	

【0067】

※ ※ 【表5】

電池	添加剤1		添加剤2		100℃×48時間 放置後		60℃×30日 放置後	
	物質名	添加量 (wt%)	物質名	添加量 (wt%)	電池厚み (mm)	電池厚み (mm)	容量保持率 (%)	容量保持率 (%)
比較例1	なし	3	なし	—	13.1	6.5	73	
比較例2	シクロヘキシルベンゼン	3	なし	—	10.3	6.2	76	
比較例3	シクロペンチルベンゼン	3	なし	—	10.4	6.2	77	
比較例4	ビフェニル	3	なし	—	10.3	6.3	75	
比較例5	2-フルオロビフェニル	3	なし	—	10.4	6.1	78	
比較例6	クメン	3	なし	—	10.8	6.2	77	
比較例7	1,3-ジイソプロピルベンゼン	3	なし	—	10.9	6.3	76	
比較例8	1,4-ジイソプロピルベンゼン	3	なし	—	11.0	6.2	76	
比較例9	1-メチルプロピルベンゼン	3	なし	—	10.8	6.3	76	
比較例10	1,3-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	なし	—	10.9	6.3	77	
比較例11	1,4-ビス(1-メチルプロピル)ベンゼン	3	なし	—	10.9	6.3	76	
比較例12	なし	—	1,3-プロパンスルホン	1	12.5	5.3	85	
比較例13	なし	—	1,4-ブタンスルホン	1	12.6	5.4	81	
比較例14	なし	—	1,3-プロベンスルホン	1	12.3	5.3	87	
比較例15	なし	—	グリコールサルフェート	1	12.8	5.6	84	
比較例16	なし	—	プロピレングリコールサルフェート	1	12.8	5.6	84	
比較例17	なし	—	ピニレンカーボネート	1	12.7	5.5	82	

【0068】＜結果＞

(100℃での電池膨れ) 実施例1ないし66と、比較例1とを比較すると、実施例1ないし66では電池膨れが5.8mm以下であったのに対し、比較例1では9.1mmと、著しく大きかった。これは、比較例1が、スルホン化合物、環状硫酸エステル、ピニレンカーボネート、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、及びビフェニル誘導体を全く含まないことにより正極及び負極上に良好に被膜が形成されなかった結果、電解液の分

解により発生したガスのために電池が膨れたことによると考えられる。

【0069】 実施例1ないし66と、比較例2ないし11とを比較すると、比較例2ないし11では電池膨れが6.3mm以上と、実施例1ないし66と比べて大きかった。これは、以下の理由によると考えられる。スルホン化合物、環状硫酸エステル、及びピニレンカーボネートを含まない比較例2ないし11では、負極上に良好な被膜が形成されない。このため、高温時に、負極上におけるメタンガス等の発生を抑制することができない。し

たがって100℃においても、負極上において発生するメタンガス等により電池の膨れが大きくなるのである。

【0070】また比較例2ないし11においても、実施例1ないし66と同様に正極上には被膜が形成されているので、電池膨れの主要原因である正極からの炭酸ガス発生については抑制されていると考えられる。しかし被膜によって被覆された正極上でも、炭酸ガスの発生にまでは至らないものの、電解液の部分的な分解反応は進行していると考えられる。このような分解反応により、電解液の一部分が分解された物質が生成すると考えられる。このように電解液の一部分が分解された物質が、負極上で更に分解してメタンガス等を発生すると考えられる。実施例1ないし66では、負極上にも被膜が形成されているので、上述のような反応も抑制されるのである。

【0071】実施例1ないし66と、比較例12ないし17とを比較すると、比較例12ないし17では、電池膨れが8.3mm以上と、実施例1ないし66と比べて大きかった。これは、以下の理由によると考えられる。フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体を含まない比較例12ないし17では、正極上に良好な被膜が形成されない。このため、高温時に、正極上における炭酸ガスの発生を抑制することができない。したがって100℃放置においては、正極上において発生する炭酸ガスにより電池が膨れてしまうのである。

【0072】また比較例12ないし17においても、実施例1ないし66と同様に負極上には被膜が形成されているので、負極からのメタンガス等の発生は抑制されていると考えられる。しかし被膜によって被覆された負極上でも、メタンガス等の発生にまでは至らないものの、電解液の部分的な分解反応は進行していると考えられる。このような分解反応により、電解液の一部分が分解された物質が生成すると考えられる。このように電解液の一部分が分解された物質が、正極上で更に分解して炭酸ガス等を発生すると考えられる。実施例1ないし66では、正極上にも被膜が形成されているので、上述のような反応も抑制されるのである。

【0073】表1に示すように、60℃における長期放

置後の電池膨れについても、上記の結果と同様の結果が得られた。また、60℃における長期放置後の容量保持率についてもやはり、表1に示すように、上記の結果と同様の傾向の結果が得られた。

【0074】(まとめ)以上より、非水電解質が、スルホン化合物、環状硫酸エステル、ビニレンカーボネートから選ばれる少なくとも一種と、フェニル基に隣接する第三級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体、シクロアルキルベンゼン誘導体、ビフェニル誘導体から選ばれる少なくとも一種とを含むことにより、優れた高温放置特性を備えた非水系二次電池を得ることができることがわかった。

【0075】<他の実施形態>本発明は上記記述及び図面によって説明した実施形態に限定されるものではなく、例えば次のような実施形態も本発明の技術的範囲に含まれ、さらに、下記以外にも要旨を逸脱しない範囲内で種々変更して実施することができる。

【0076】上記した実施形態では、角形非水系二次電池1として説明したが、電池構造は特に限定されず、円筒形、袋状、リチウムポリマー電池等としてもよいことは勿論である。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、優れた高温放置特性を備えた非水系二次電池を得ることができる。

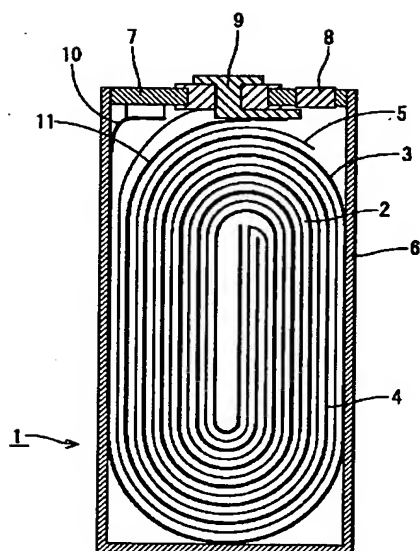
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の角形非水系二次電池の縦断面図

【符号の説明】

- 1…非水系二次電池
- 2…電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…電池蓋
- 8…安全弁
- 9…負極端子
- 10…正極リード
- 11…負極リード

【図1】



- 1...水系二次電池
- 2...電極群
- 3...正極
- 4...負極
- 5...セパレータ
- 6...電池ケース
- 7...電池蓋
- 8...安全弁
- 9...負極端子
- 10...正極リード
- 11...負極リード

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AK02 AK03 AK05 AL01
 AL02 AL06 AL07 AL12 AL18
 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
 BJ02 BJ14 BJ27 DJ09 EJ04
 EJ12

THIS PAGE BLANK (USPTO)